

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

*THIS PAGE BLANK (USPTO)*

## EUROPEAN PATENT OFFICE

2470USCOP

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 02233679  
 PUBLICATION DATE : 17-09-90

APPLICATION DATE : 07-03-89  
 APPLICATION NUMBER : 01054159

APPLICANT : MITSUBISHI KASEI CORP;

INVENTOR : TAKAHASHI YOJI;

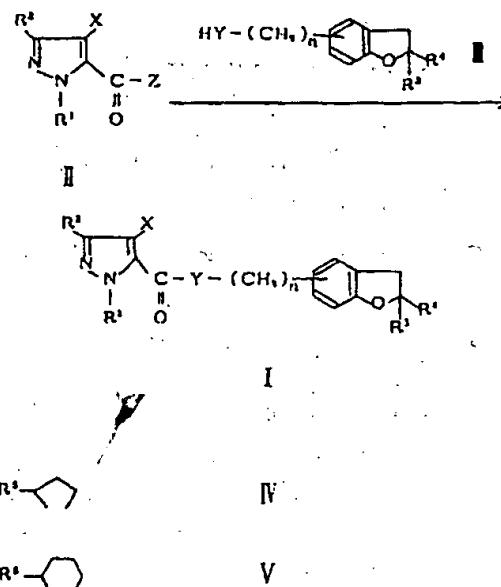
INT.CL. : C07D405/12 A01N 43/56

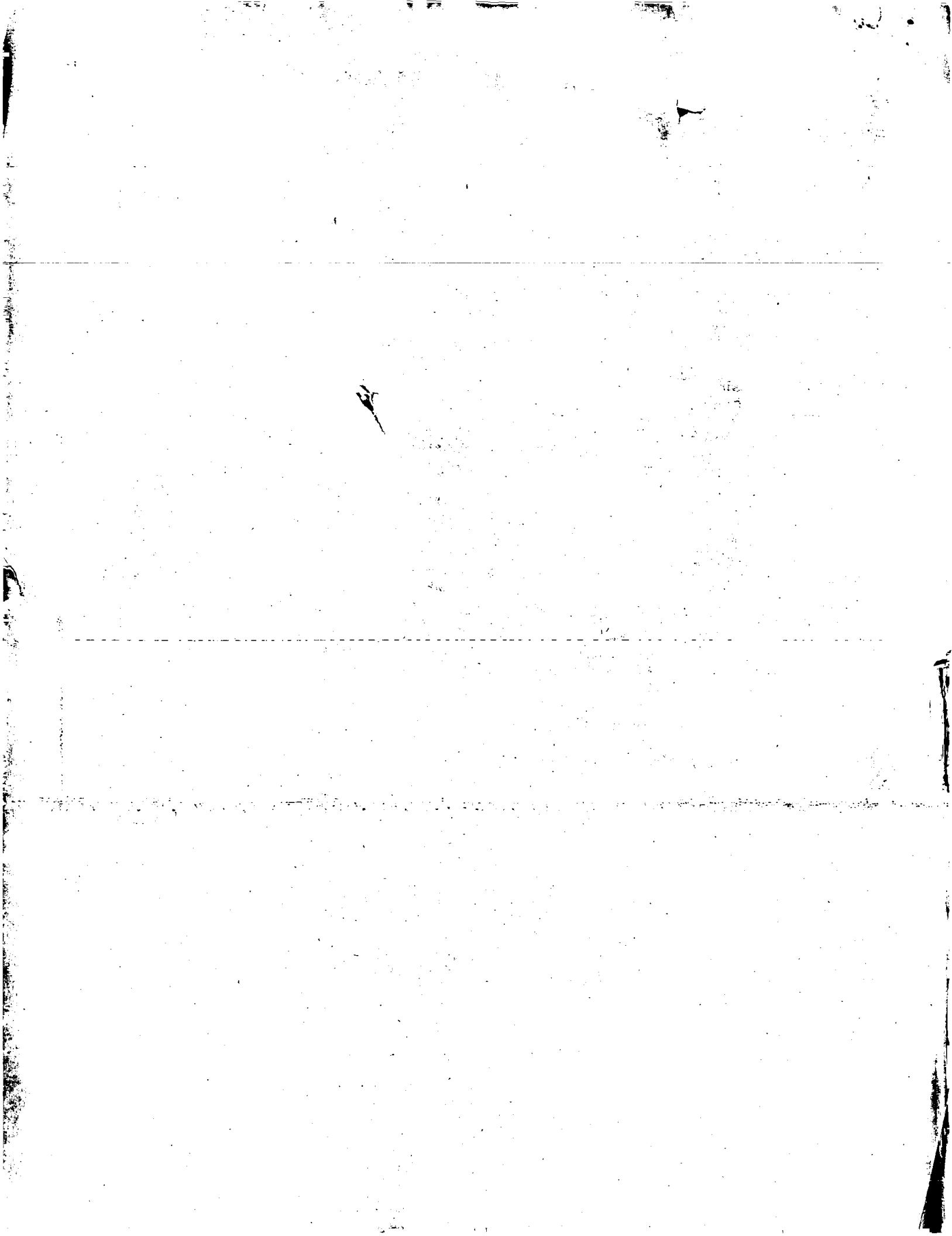
TITLE : PYRAZOLE COMPOUND AND  
 INSECTICIDE AND ACARICIDE  
 CONTAINING THE SAME AS ACTIVE  
 INGREDIENTS

ABSTRACT : NEW MATERIAL: A pyrazole compound of formula I [R<sup>1</sup> is 1-4C alkyl;  
 R<sup>2</sup> through R<sup>4</sup> are H, 1-4C alkyl; X is H, halogen, 1-4C alkyl, or  
 R<sup>2</sup> and X may incorporate to form group of formulas IV and V (R<sup>5</sup>  
 is H, 1-3C alkyl); Y is O, NH; n is 0, 1, 2].

EXAMPLE: 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl-4-chloro-3-ethy-1-methyl-5-pyrazole-carboxylate.

COPYRIGHT: (C) JPO





⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 平2-233679

⑫ Int.Cl.

C 07 D 405/12  
A 01 N 43/56

識別記号

府内整理番号

6742-4C  
8930-4H

⑬ 公開 平成2年(1990)9月17日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 ピラゾール化合物およびこれを有効成分とする殺虫、殺ダニ剤

⑮ 特 願 平1-54159

⑯ 出 願 平1(1989)3月7日

⑰ 発明者 岡田至 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成株式会社  
総合研究所内

⑰ 発明者 鈴木茂 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成株式会社  
総合研究所内

⑰ 発明者 高橋洋治 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成株式会社  
総合研究所内

⑯ 出願人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑰ 代理人 弁理士長谷川一 外1名

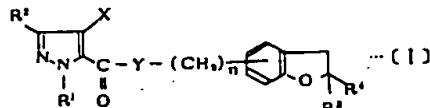
明細書

発明の名称

ピラゾール化合物およびこれを有効成分とする殺虫、殺ダニ剤

2 特許請求の範囲

(1) 下記一般式 [1]



(上記式中、R<sup>1</sup>はC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のアルキル基を示し、R<sup>2</sup>は水素原子またはC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のアルキル基を示し、Xは水素原子、ハロゲン原子またはC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のアルキル基を示し、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は一緒にになって次式の基R<sup>3</sup>-

またはR<sup>3</sup>-

(式中、R<sup>3</sup>は水素原子またはC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のアルキル基を示す。)を形成しても良い。

Yは酸素原子または-H-を示し、R<sup>3</sup>は水素原子またはC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のアルキル基を示す。

し、R<sup>4</sup>は水素原子またはC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のアルキル基を示す。nは0、1または2を示す。)で表わされるピラゾール化合物

(2) 請求項(1)記載のピラゾール化合物を有効成分として含有する殺虫、殺ダニ剤。

3 発明の詳細な説明

〔農業上の利用分野〕

本発明は新規なピラゾール化合物およびこれを有効成分とする殺虫、殺ダニ剤に関するものである。

〔従来の技術〕

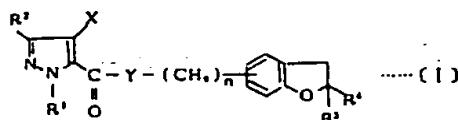
本願発明の化合物と類似の構造を有する化合物の例としては、殺菌活性を有するものがPest.Bio.Phys. 23, 163 (1984)、特開昭53-17168号公報および特開昭60-34949号公報に、また除草活性を有するものが特開昭57-10666号公報に、また医薬活性を有するものが特開昭67-6269号公報、特開昭68-56671号公報、特開昭52-133840号公報、特公昭55-44731号公報、特開昭56-73071号公報、特開昭59-15272

号公報およびJ.Pharm.Sci., 76, 1013 (1985) に各々、記載されているが、蚊虫、殺ダニ活性についての報告は全くない。

一方、Farmaco,Ed.Sci., 22, 492 (1967) には、N-ベンジル-3-メチル-3-ビラゾールカルボキサミドおよび3-メチル-3-ビラゾールカルボン酸ベンジルエステルが、また、Rev.Roum.Chim., 23, 1381 (1978) には、N-ベンジル-1-(3,4-ジヒドロフェニル)-3-ビフェニル-3-ビラゾールカルボキサミドが、また特開昭50-58056号公報には、N-(4-ヒドロキシベンジル)-1,3-ジメチル-3-ビラゾールカルボキサミドおよびN-(4-ヒドロキシカルボニルメトキシベンジル)-1,3-ジメチル-3-ビラゾールカルボキサミドが記載されているが、該化合物の蚊虫、殺ダニ活性の有無についての報告は全くない。

また上記公報および文献中には、ベンジラシン環を有する化合物については全く記載されていない。

すなわち、本発明の要旨は下記一般式(1)



(上記式中、R<sup>1</sup>はC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のアルキル基を示し、R<sup>2</sup>は水素原子またはC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のアルキル基を示し、Xは水素原子、ハロゲン原子またはC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のアルキル基を示し、R<sup>3</sup>とXは一緒にあって次式の基R<sup>3</sup>-またはR<sup>3</sup>-（式中、R<sup>3</sup>は水素原子またはC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のアルキル基を示す）を形成しても良い。Yは酸素原子または-H-を示し、R<sup>4</sup>は水素原子またはC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のアルキル基を示し、R<sup>5</sup>は水素原子またはC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のアルキル基を示す。nは0、1または2を示す。）で表わされるビラゾール化合物およびこれを有効成分として含有する蚊虫、殺ダニ剤に存する。

#### 【発明が解決しようとする問題点】

近年、殺虫剤の長年の使用により害虫に抵抗性が生じ、従来の殺虫剤による防除が困難となっている。例えば代表的殺虫剤である有機リン剤、カーバメート剤に対しては広く抵抗性害虫が発生し防除が困難となっている。又、近年注目されてきた合成ビレスサイド系殺虫剤に対しても抵抗性の発達が報告されている。一方、有機リン剤あるいはカーバメート剤のあるものは毒性が高く、またあるものは残留性により生態系を乱すためを怕めて更産すべき状況となっている。従って、従来の殺虫剤に抵抗性を示す害虫に対しても優れた防除効果を示し、しかも低毒性かつ低残留性の斬新な殺虫剤の開発が期待されている。

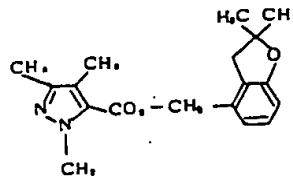
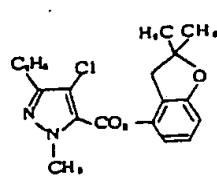
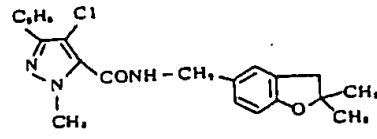
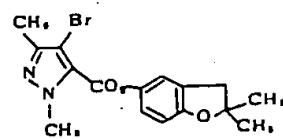
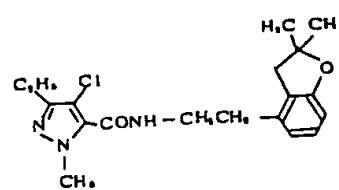
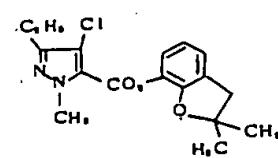
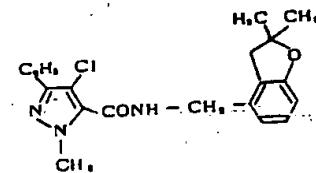
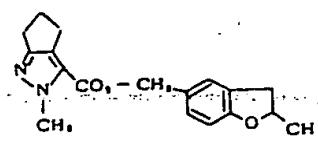
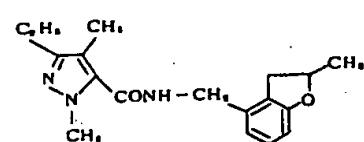
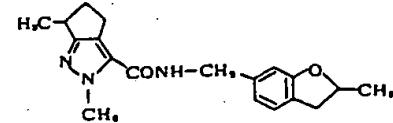
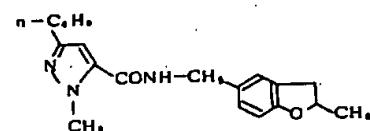
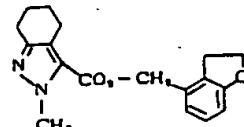
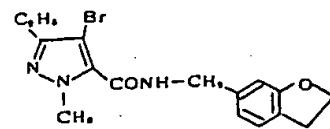
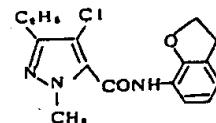
#### 【問題点を解決するための手段】

本発明者は、かかる状況に対処すべく観察検討した結果、優れた蚊虫、殺ダニ活性を有する斬新なビラゾール化合物を見い出し、本発明を完成するに至った。

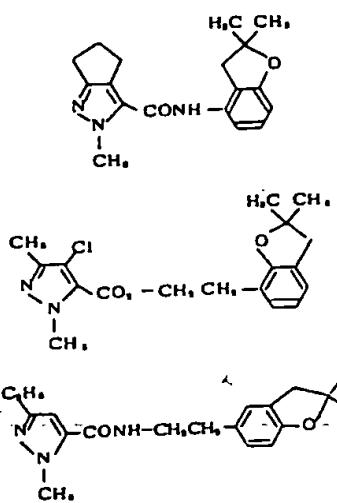
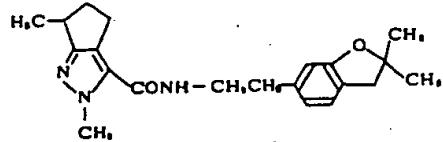
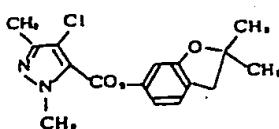
以下、本発明を具体例を挙げて詳細に説明する。上記一般式(1)において、R<sup>1</sup>はメチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等のC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>の直鎖又は分岐鎖アルキル基を示し、R<sup>2</sup>は水素原子；メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等のC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>の直鎖又は分岐鎖アルキル基を示し、Xは水素原子；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等のC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>の直鎖又は分岐鎖アルキル基を示し、R<sup>3</sup>とXは一緒にあって次式の基R<sup>3</sup>-またはR<sup>3</sup>-を形成しても良い。R<sup>3</sup>は水素原子；メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基等のC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>の直鎖又は分岐鎖アルキル基を示し、Yは酸素原子または-H-を示し、R<sup>4</sup>および

$R^4$  は水素原子、メチル基、エチル基、 $n$ -ブロピル基、イソブロピル基、 $n$ -ブタル基、イソブタル基、 $n$ - $c$ -ブタル基、 $t$ -ブタル基等の  $C_1 \sim C_6$  の直鎖または分岐鎖アルキル基を示し、 $\alpha$  は 0, 1 または 2 を示す。

上記一般式(1)で示されるピラゾール化合物の具体例としては以下に示すような化合物が挙げられる。



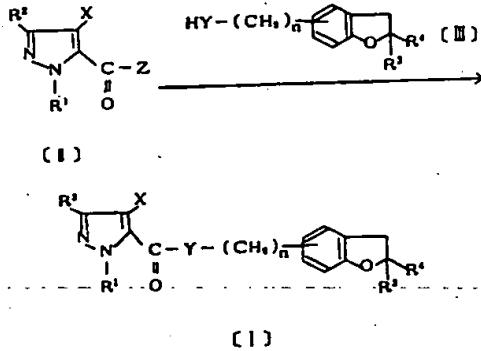
特開平2-233679(4)



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $X$ 、 $Y$  および $n$ は前記一般式(I)中で、定義した通りであり、 $\text{乙}$ は塩素原子、臭素原子、ヒドロキシル基、メトキシ基、エトキシ基またはプロポキシ基等を示す。)

上記一般式(I)において、 $\text{乙}$ が塩素原子、臭素原子を示す場合には、ベンゼン、トルエン又はキレン等の芳香族炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン又はメチルイソブチルケトン等のケトン類；クロロホルム又は塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素；水；酢酸メチル又は酢酸エチル等のエステル類；テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ジオキサン、 $N,N$ -ジメチルホルムアミド、 $N$ -メチルピロリドン又はジメチルスルホキシド等の極性溶媒中、0～30℃で好ましくは20～25℃で、上記一般式(I)の化合物と上記一般式(II)の化合物とを反応させることにより上記一般式(I)の化合物を得ることができる。

次に、本発明化合物の製法について述べる。  
前記一般式(I)で表される本発明の化合物は、下記反応式に従って製造することができる。



ウム、硫酸カリウム、ビリジン又はトリエチルアミン等が挙げられる。

又、上記一般式(I)において、 $\text{乙}$ が水酸基、メトキシ基；エトキシ基又はプロポキシ基を示す場合には、無溶媒又は $N,N$ -ジメチルホルムアミド、 $N$ -メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド等の高沸点溶媒中、150～250℃好ましくは200～230℃で、上記一般式(I)の化合物と上記一般式(II)の化合物とを反応させることにより上記一般式(I)の化合物を得ることができる。

尚、上記一般式(III)で表わされる化合物の合成法として例えば、2,3-ジヒドロ-2,2-ジメチルベンゾフランノールは、特公昭43-9346号公報記載の方法によって合成される。また、ヒドロキシメチルベンゾフランは、出発物質としてヒドロキシ安息香酸エステルを用い、特公昭43-9346号公報記載の方法に従って、順次、メタリルエーテル化、熱転移後、常法により還元することにより合成することができる。

特開平2-233679(5)

更にこれを常法によりナオニルクロライド等で塩素化し、フタルイミドカリウムでイミド化後、ヒドラジンヒドラートで分解することにより、容易にベンゾフラニルメチルアミンを合成することができる。

#### [作用]

上記式(1)で示される化合物は下記の鱗翅目、膜翅目、半翅目、直翅目、双翅目等の昆虫及び植物に寄生するダニ目の卵、幼虫に著しい防除活性を有するが勿論これらのみに限定されるものではない。

- 1 半翅目；セジロウンカ、トビイロウンカ、ヒメトビウンカ等のウンカ類、ツマグロヨコバイ、カオヨコバイ等のヨコバイ類。
- 2 膜翅目；ハスモシヨトウ、ニカメイチャク、コブノメイガ等
- 3 直翅目；アズキゾクムシ等

殺菌剤、昆蟲生育調整物質、植物生育調整物質などと混用または併用することも可能である。製剤された殺虫殺ダニ剤中の有効成分濃度は、特に限定されるものではないが、通常、粉剤では0.5～2.0重量%好ましくは1～1.0重量%、水和剤は1～2.0重量%好ましくは1.0～2.0重量%、乳剤は1～2.0重量%好ましくは1.0～2.0重量%の有効成分を含有する。

上記一式(1)で示される化合物を殺虫剤として使用する場合、通常活性成分が5～1000 ppm、好ましくは10～500 ppmの濃度範囲で使用する。

#### [実施例]

次に本発明化合物の製造例、製剤例及び試験例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の例に限定されるものではない。

#### [実施例1]

2,3-ジヒドロ-2,2-ジメチル-1-フーベンゾフラニル-4-エトロロ-3-エテル-1-メ

4 双翅目；イエバウ、ネクタイシマカ、アカイエカ等

5 ハダニ類；ナミハダニ、ニセナミハダニ、ミカンハダニ等

上記一式(1)で示される本発明の化合物を殺虫剤あるいは殺ダニ剤として使用する場合には単独で用いてもよいが、通常は従来の農薬と同様に補助剤を用いて乳剤、粉剤、水和剤、液剤などの形態に製剤し、そのまま、あるいは希釈して使用する。補助剤としては、殺虫剤の製剤に用いられる通常のものが用いられる。例えばタルク、カオリン、珪藻土、粘土、デンプンなどの固体拘体、水、シクロヘキサン、ベンゼン、キシレン、トルエン等の炭化水素類、クロロベンゼンのようなハロゲン化炭化水素類、エーテル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、ケトン類、アルコール類、アセトニトリル等のニトリル類などの溶媒、その他公知の乳化剤、分散剤などの界面活性剤があげられる。

また、所望によっては他の殺虫剤、殺ダニ剤、

テル-3-ビラゾールカルボキシレートの製造  
(表1中の化合物No.2)

1-エチル-4-クロロロ-3-エトロロ-1-ビラゾールカルボン酸1.9gと塩化ナオニル5.2gを1時間加熱煮流した。反応溶液から塩化ナオニルを減圧下留去後、残渣をトルエン30mlに溶解した。これを2,2-ジヒドロ-2,2-ジメチル-1-ヒドロキシベンゾフラン1.6gとトリエチルアミン1.1gのトルエン30ml溶液中に室温で滴下した後、1時間搅拌し、氷水中に注ぎ、トルエンで抽出した。トルエン層を硫酸ナトリウム水溶液、水および飽和食塩水にて洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、上記目的物2.3gを得た。

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 1.23(t, 3H)

1.45(s, 4H) 2.65(q, 2H)

3.05(s, 3H) 4.15(s, 3H)

7.17～7.7(m, 3H)

IR(KBr)cm<sup>-1</sup>: 2970, 1740, 1620,

特開平2-233679(6)

1600, 1480, 1460, 1270, 1230,  
1120, 1100, 880, 760

実施例 2

N-(2,3-ジヒドロ-2,2-ジメチル-3-ペンソフラニルメチル)-4-クロロロ-3-エチル-1-メチル-5-ビラゾールカルボキサミドの製造(表1中の化合物番号)

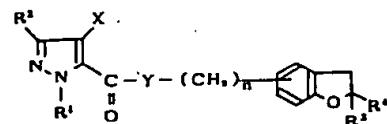
4-クロロロ-3-エチル-1-メチル-5-ビラゾールカルボン酸0.19と塩化オニルヨウを1時間加熱煮沸した。この反応溶液から塩化オニルを減圧下留去後、残渣をトルエン5mlに溶解した。これを、2,3-ジヒドロ-2,2-ジメチル-3-ペンソフラニルメチルアミン0.79とトリエチルアミン0.39のトルエン40ml溶液中に0~5°Cで滴下後、2時間攪拌し、氷水に注ぎ、トルエンで抽出した。トルエン層を炭酸ナトリウム水溶液、水を上部飽和食塩水にて洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下で蒸縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、上記目的物1.09を得た。

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>)δppm; 1.23(t, 3H)  
1.68(s, 6H) 2.63(q, 2H)  
3.02(s, 2H) 4.16(s, 3H)  
4.53(d, 2H) 6.71(d, 1H)  
6.7~7.25(m, 3H)  
IR(KBr)cm<sup>-1</sup>; 3340, 2975, 2935, 1645,  
1540, 1490, 1290, 1265, 1075

実施例 3

実施例1または2の方法に準じて合成を行い、下記表に記載の化合物を得た。

表1



化合物番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	Y	n	m.p.(融点) °C	n <sub>D</sub> (屈折率) m.p.(融点) °C
1	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	O	0	63~67	74~81
2	*	*	*	NH	1	73~78	
3	*	*	*	*	2	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5431	
4	*	*	Cl	*	1	77~78	
5	*	*	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	O	*	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5433	
6	*	*	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	O	*	39~42	

次に本発明の化合物の製剤例を示す。尚、以下に「部」、「%」とあるのは、それぞれ「重量部」、「重量%」を意味する。

製剤例1：水和剤

表1の本発明の化合物20部、カーブレッカス#80(塩野義製薬社、商標名)20部、N,Nカオリンクレー(土屋カオリン社、商標名)55部、高級アルコール硫酸エスナル系界面活性剤ソルボール8070(東邦化学社、商標名)5部を配合し、均一に混合粉碎して、有効成分60%を含有する水和剤を得た。

製剤例2：粉剤

表1の本発明の化合物20部、クレー(日本タルク社製)20部、ホワイトカーボン3部を均一に混合粉碎して、2%粉剤を製造した。

製剤例3：乳剤

表1の本発明の化合物20部を、キシレン3部を上部およびジメチルホルムアミド30部からなる混合溶媒に溶解させ、これにポリオキシエチレン系界面活性剤ソルボール3005X(東邦

表1(つづき)

化合物番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	Y	n		n <sub>D</sub> (屈折率) m.p.(融点) °C
2	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	O	0	CH <sub>3</sub>	63~67
3	*	*	*	NH	1	CH <sub>3</sub>	73~78
4	*	*	*	*	2	*	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5431
5	*	*	Cl	*	1	CH <sub>3</sub>	77~78
6	*	*	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	O	*	CH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5433
7	*	*	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	O	*	CH <sub>3</sub>	39~42

化学社、商標名) 1/2部を加えて、有効成分 20% を含有する乳剤を得た。

#### 製剤例 4: フロアブル剤

表 1 の本発明化合物 3/0 部、あらかじめ混合しておいたエテレングリコール 1/0 部、ソルボール A C 3/0 3/2 (東邦化学社、商標名) 1/0 部、キサンタンガム 0.1 部を水 1/6.9 部に良く混ぜ分散させた。次にこのスラリー状混合物を、ダイノミル (シンマルエンタープライゼス社) で直式粉碎して、有効成分 3/0 % を含有する安定なフロアブル剤を得た。

#### 試験例 1 ナミハダニの成虫に対する効果

イングン葉のリーフディスク (径 2 cm) に 1/0 個のナミハダニ雄成虫を放虫する。これに製剤例 1 の処法に従って製剤された本発明化合物を水で所定濃度に希釈した液 0.5 ml を、回転式散布塔 (みずほ理化製) を用いて散布した。(1 濃度、2 反復。)

処理 24 時間後、成虫の生死を調査し、殺ダニ率 (%) を求めた。その結果を、表 2 に示す。

した。

#### 試験例 2 ナミハダニの卵に対する効果

イングン葉のリーフディスク (径 2 cm) に 1/0 個のナミハダニ雌成虫を放虫する。放虫後 20 時間リーフディスクに産卵させ、その後雄成虫は除去した。これに、製剤例 1 の処法に従って製剤された本発明化合物を水で所定濃度に希釈した液 0.5 ml を回転式散布塔 (みずほ理化製) を用いて散布した。(1 濃度、2 反復。)

処理 5 日後に未孵化卵数と孵化幼虫数を調査し、殺卵率 (%) を求めた。その結果を、表 2 に示した。

表 2

化合物 No.	濃度 (ppm)	殺ダニ率 (%)	殺卵率 (%)
1	1000	100	100
2	"	"	"
3	"	"	"
4	"	"	"
5	"	"	"
6	"	"	"
7	"	"	"

表 3

化合物 No.	濃度 (ppm)	殺虫率 (%)	
		トビイロウンカ	コナガ
1	1000	100	100
2	"	"	"
3	"	"	"
4	"	"	"
5	"	"	"
6	"	"	"
7	"	"	"

#### 【発明の効果】

上記実施例からも明らかのように本発明の化合物は優れた殺虫、殺ダニ作用を有する。

出願人 三菱化成株式会社

代理人 弁理士 長谷川 一

(ほか 1 名)

試験例 3 トビイロウンカの幼虫に対する効果  
ガラス円筒 (径 3 cm、長さ 1/7 cm) に稻の芽出し苗をセットし、トビイロウンカ 4 令幼虫を 5 個放虫する。これに、製剤例 3 の処法に従つて製剤された本発明の化合物を水で希釈した液 0.5 ml を、散布塔 (みずほ理化製) を用いて散布した。(1 濃度、2 反復。)

処理 24 日後に、幼虫の生死を調査し、殺虫率 (%) を求めた。その結果を、表 3 に示した。

#### 試験例 4 コナガの幼虫に対する効果

キャベツ切葉 (3 × 5 cm) を、製剤例 1 の処法に従つて製剤された本発明化合物を水で希釈した液に 1 分間浸漬した。浸漬後風乾し、プラスチックカップ (径 7 cm) に入れ、これにコナガの 3 令幼虫を 5 個放虫した(1 濃度、2 反復)。放虫 2 日後に幼虫の生死を調査し、殺虫率 (%) を求めた。その結果を表 3 に示した。

THIS PAGE BLANK (USPTO)